

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5902743号
(P5902743)

(45) 発行日 平成28年4月13日 (2016. 4. 13)

(24) 登録日 平成28年3月18日 (2016. 3. 18)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 3 C 16/30 (2006. 01)	C 2 3 C	16/30
C 2 3 C 16/455 (2006. 01)	C 2 3 C	16/455
C 2 3 C 16/40 (2006. 01)	C 2 3 C	16/40
C 2 3 C 16/34 (2006. 01)	C 2 3 C	16/34
C O 1 B 19/04 (2006. 01)	C O 1 B	19/04
	G	
請求項の数 19 外国語出願 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-82211 (P2014-82211)	(73) 特許権者	591035368
(22) 出願日	平成26年4月11日 (2014. 4. 11)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(65) 公開番号	特開2015-7279 (P2015-7279A)		インコーポレイテッド
(43) 公開日	平成27年1月15日 (2015. 1. 15)		AIR PRODUCTS AND CH
審査請求日	平成26年6月9日 (2014. 6. 9)		EMICALS INCORPORATE
(31) 優先権主張番号	61/810, 919		D
(32) 優先日	平成25年4月11日 (2013. 4. 11)		アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ンタウン ハミルトン ブールヴァード
(31) 優先権主張番号	14/245, 403		7201
(32) 優先日	平成26年4月4日 (2014. 4. 4)		7201 Hamilton Boule
(33) 優先権主張国	米国 (US)		vard, Allentown, Pe
			nnsylvania 18195-15
			01, USA
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多成分膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させるための方法であって、以下の工程、すなわち、

- a) 該基材を $HGeCl_3$ を含む Ge 前駆体に接触させて該基材と反応させ、 Ge を含む第1の被覆層を提供する工程、
 - b) パージガスを導入して全ての未反応の該 Ge 前駆体を除去する工程、
 - c) Ge を含む該第1の被覆層を Te 前駆体に接触させる工程であって、該 Te 前駆体の少なくとも一部をそれに含まれる Ge と反応させて Ge 及び Te を含む第2の被覆層を提供する工程、
 - d) パージガスを導入して全ての未反応の該 Te 前駆体を除去する工程、
 - e) Ge 及び Te を含む該第2の被覆層を Sb 前駆体に接触させる工程であって、該 Sb 前駆体の少なくとも一部をそれに含まれる Ge 及び Te の少なくとも一部と反応させて Ge 、 Te 及び Sb を含む第3の被覆層を提供する工程、及び
 - f) パージガスを導入して全ての未反応の該 Sb 前駆体を除去する工程
- を含み、工程 (a) ~ (f) を繰り返して複数の被覆層を形成し、膜を提供する、方法。

【請求項 2】

前記 Te 前駆体が、一般式 $(R^1R^2R^3Si)_2Te$ を有するジシリルテルル、一般式 $(R^1R^2R^3Si)TeR^4$ を有するアルキルシリルテルル、及びこれらの混合物から成る群

より選択されるシリルテルルを含み、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基、 C_{4-10} 環式アルキル基、及び C_{4-12} 芳香基から成る群より選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記Te前駆体が、次の式、すなわち、 $(R^1R^2R^3Si)_2Te$ を有するジシリルテルルを含み、式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立して水素、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基、 C_{4-10} 環式アルキル基、及び C_{4-12} 芳香基から成る群より選択される、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記Te前駆体がビス(トリメチルシリル)テルルを含む、請求項3に記載の方法。

10

【請求項5】

前記Sb前駆体が、一般構造 $(RO)_3Sb$ を有する化合物、一般構造 $(R^1R^2R^3Si)_3Sb$ を有する化合物、及び一般構造 $(R^1R^2R^3Si)_2R^4Sb$ を有する化合物から成る群より選択された化合物を含み、式中、置換基R、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基、 C_{4-10} 環式アルキル基、及び C_{4-12} 芳香基である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記Sb前駆体が次の式、すなわち、 SbX_n を有する化合物を含み、式中、XはOR(アルコキシ)、F(フッ素)、Cl(塩素)、Br(臭素)、 NR_2 (アミノ)、CN(シアノ)、OCN(シアネート)、SCN(チオシアネート)、ジケトネート、カルボキシル基及びこれらの2種以上から成る群より選択される求核基であり、nはSbの酸化状態に等しく、Rは水素、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基、 C_{4-10} 環式アルキル基、及び C_{4-12} 芳香基から選択される、請求項1に記載の方法。

20

【請求項7】

前記Sb前駆体がトリス(トリメチルシリル)アンチモン又は $Sb(OEt)_3$ を含む、請求項5に記載の方法。

【請求項8】

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させる方法であって、以下の工程、すなわち、
a) $HGeCl_3$ を含むGe前駆体を該基材に接触させて該基材と反応させ、Geを含む第1の被覆層を提供する工程、
b) パージガスを導入して全ての未反応の該Ge前駆体を除去する工程、
c) Geを含む該第1の被覆層をTe前駆体に接触させる工程であって、該Te前駆体の少なくとも一部をそれに含まれるGeと反応させてGe及びTeを含む第2の被覆層を提供する工程、及び
d) パージガスを導入して全ての未反応の該Te前駆体を除去する工程
を含み、工程a)～d)を繰り返して複数の被覆層を形成し、膜を提供する、方法。

30

【請求項9】

請求項8に記載の方法であって、
e) Ge及びTeを含む前記第2の被覆層をSb前駆体に接触させる工程であって、該Sb前駆体の少なくとも一部をそれに含まれる該Ge及びTeの少なくとも一部と反応させてGe、Te及びSbを含む第3の被覆層を提供する、工程、及び
f) パージガスを導入して全ての未反応の該Sb前駆体を除去する工程
をさらに含み、工程a)～f)を繰り返して複数の被覆層を形成し、膜を提供する、方法。
を含む、方法。

40

【請求項10】

基材の少なくとも一部にゲルマニウム含有膜を堆積させるための方法であって、以下の工程、すなわち、
該基材を反応器内に提供する工程、
 $HGeCl_3$ を含むGe前駆体、並びに酸素源、窒素源及びこれらの組合せから選択さ

50

れた源を、該基材と反応させて該ゲルマニウム含有膜を提供するのに十分な堆積条件の下で該反応器内に導入する工程

を含む、方法。

【請求項 1 1】

方法が、酸素源を反応器内に導入して前記 Ge 前駆体と反応させ、ゲルマニウム酸化物膜を提供する工程をさらに含む、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記酸素源が、酸素 (O_2)、酸素プラズマ、オゾン (O_3)、過酸化水素、空気、亜酸化窒素、水プラズマ、及び水から成る群より選択された少なくとも 1 種を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

方法が、窒素源を反応器内に導入して前記 Ge 前駆体と反応させ、ゲルマニウム窒化物膜を提供する工程をさらに含む、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記窒素源が、アンモニア、アンモニアプラズマ、窒素/水素プラズマ、及び窒素プラズマから成る群より選択された少なくとも 1 種を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させる方法であって、以下の工程、すなわち、
a) Sb 前駆体を導入して、該基材の表面上にアミノアンチモン層を含む Sb 層を形成する工程、

20

b) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程、

c) Te 前駆体を導入して該アミノアンチモン層と反応させ、シリル基を含む Te 層とともに Sb - Te を形成する工程、

d) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程、

e) $HGeCl_3$ を含む Ge 前駆体を導入してテルル層の残りのシリル基と反応させ、Ge - Cl 基を含む Ge 層とともに Te - Ge 結合を形成する工程、

f) 不活性ガスでパージする工程、

g) Te 前駆体を導入して該アミノアンチモン層と反応させ、シリル基を含む Te 層とともに Sb - Te を形成する工程、及び、

h) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程

30

を含み、工程 a) ~ h) を繰り返して複数の被覆層を形成し、GST 膜を提供する、方法。

【請求項 1 6】

前記 Te 前駆体が、一般式 $(R^1R^2R^3Si)_2Te$ を有するジシリルテルル、一般式 $(R^1R^2R^3Si)TeR^4$ を有するアルキルシリルテルル、及びこれらの混合物から成る群より選択されるシリルテルルを含み、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基、 C_{4-10} 環式アルキル基、及び C_{4-12} 芳香基から成る群より選択される、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記 Te 前駆体が、次の式、すなわち、 $(R^1R^2R^3Si)_2Te$ を有するジシリルテルルを含み、式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立して水素、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基、 C_{4-10} 環式アルキル基、及び C_{4-12} 芳香基から成る群より選択される、請求項 1 6 に記載の方法。

40

【請求項 1 8】

前記 Te 前駆体がビス(トリメチルシリル)テルルを含む、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記 Sb 前駆体が、トリス(ジメチルアミノ)アンチモン、トリス(ジエチルアミノ)アンチモン、トリス(ジ-イソ-プロピルアミノ)アンチモン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)アンチモン、トリス(ジ-sec-ブチルアミノ)アンチモン、及びトリス(ジ-tert-ブチルアミノ)アンチモンから成る群より選択されたアミノアンチモン前

50

駆体を含む、請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2013年4月11日に出願された米国特許出願第61/810919号の優先権の利益を主張するものである。米国特許出願第61/810919号の開示内容が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

ここで開示するものは、それぞれの膜が化学量論的又は非化学量論的であることができる多成分膜、例えば、これに限られないが、ゲルマニウムテルル(GT)、アンチモンゲルマニウム(SG)、ゲルマニウムアンチモンテルル(GST)、酸化ゲルマニウム、窒化ゲルマニウムの堆積方法である。ここで開示する方法を使用して多成分膜を堆積させるための前駆体組成物又はこれらの混合物も想定される。

【背景技術】

【0003】

特定の合金、例えば、これに限られないが、GST(ゲルマニウムアンチモンテルル合金)、及びGeTe(ゲルマニウムテルル合金)を使用して、電子デバイス、例えば相変化ランダムアクセスメモリ(PCRAM)が組み立てられる。相変化材料は、温度によって結晶質状態又は非晶質状態で存在する。相変化材料は、非晶質状態においてよりも結晶質状態において、より規則的な原子配置及びより低い電気抵抗を有する。相変化材料は、使用温度に基づいて結晶質状態から非晶質状態へと可逆的に変態することができる。そのような特性、すなわち可逆的な相変化、及び異なる状態での異なる抵抗は、新たに提案されている電子デバイス、新規なタイプの不揮発性メモリデバイス、相変化ランダムアクセスメモリ(PCRAM)デバイスに適用される。PCRAMの電気抵抗は、それに含まれる相変化材料の状態(例えば、結晶質状態、非晶質状態等)に基づいて、変化することができる。

【0004】

メモリデバイスに使用される相変化材料の種々のタイプの中でも、最も一般に使用されるのは14族及び15族の三元カルコゲニド、例えば種々の組成、例えば、これに限られないが $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ のゲルマニウムアンチモンテルル化合物であり、通常はGSTと略される。加熱及び冷却サイクルにおいて、GSTの固体相は結晶質状態から非晶質状態へと、又はその逆に急速に変化することができる。非晶質GSTは比較的高い電気抵抗を有する一方で、結晶質GSTは比較的低い電気抵抗を有する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20ナノメートル(nm)未満の設計要件を有する相変化ランダムアクセスメモリ(PCRAM)の組み立てのため、GeSbTe原子層堆積(ALD)のための良好な前駆体に対する需要が、ALDが優れた段差被覆性、正確な厚さ及び膜の組成の制御のための最も適した堆積法であるために高まってきている。最も広く研究されているGSTの組成は、GeTe-Sb₂Te₃疑似二元タイラインに存在する。しかし、これらの組成のALD堆積は、Ge⁺²前駆体よりも大きなGe⁺⁴前駆体の安定性により困難であり、Ge⁺⁴はGeTeではなくGeTe₂を形成する傾向がある。これらの状況の下ではGeTe₂-Sb₂Te₃組成の膜が形成されることとなる。それゆえ、高いコンフォーマリティ及び化学組成の均一性を有する膜を、特にALD堆積法を使用して製造することができる、GT膜及びGST膜を形成するための前駆体及び関連する製造方法又は製造プロセスに対するニーズが存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

20

30

40

50

ここで記載するものは、ゲルマニウム含有膜を堆積するための方法、前駆体及びこれらの組み合わせである。ちなみに、トリクロロゲルマン (HGeCl_3) は比較的低い温度において HCl 及び GeCl_2 に容易に解離する可能性がある。この性質は、 HGeCl_3 を、堆積プロセスにおいてそのまま二価ゲルマニウム種を生み出すことができる適した前駆体とする。1つの特定の実施態様において、 HGeCl_3 は、堆積プロセスにおいて他の前駆体 (Me_3Si_2) Te 及び (EtO) $_3$ Sb とともに使用された場合、一般に使用される Ge 前駆体、例えば (MeO) $_4$ Ge と比較して GST 合金中のゲルマニウムの組成を増加させることができる。 HGeCl_3 のゲルマニウム前駆体としての使用は他の上記のゲルマニウム前駆体の前述の問題を解決させ、幾つかの特定の実施態様において所望の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 組成を得ることができる。

10

【0007】

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させるための方法の1つの実施態様は、以下の工程、すなわち、

- a) 該基材を HGeCl_3 を含む Ge 前駆体に接触させて該基材と反応させ、 Ge を含む第1の被覆層を提供する工程、
- b) パージガスを導入して全ての未反応の該 Ge 前駆体を除去する工程、
- c) Ge を含む該第1の被覆層を Te 前駆体に接触させる工程であって、該 Te 前駆体の少なくとも一部をそれに含まれる Ge と反応させて Ge 及び Te を含む第2の被覆層を提供する工程、
- d) パージガスを導入して全ての未反応の該 Te 前駆体を除去する工程、
- e) Ge 及び Te を含む該第2の被覆層を Sb 前駆体に接触させる工程であって、該 Sb 前駆体の少なくとも一部をそれに含まれる Ge 及び Te の少なくとも一部と反応させて Ge 、 Te 及び Sb を含む第3の被覆層を提供する工程、及び
- f) パージガスを導入して全ての未反応の該 Sb 前駆体を除去する工程を含む。

20

【0008】

幾つかの特定の実施態様において、工程 (a) ~ (f) を所望の被覆層の厚さに達するまで何度も繰り返して多成分膜を提供する。この又は他の実施態様において、工程は以下の順、すなわち、

e f a b c d

で行うことができる。

30

【0009】

さらなる実施態様において、基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させるプロセスであって、以下の工程、すなわち、

- a. HGeCl_3 を含む Ge 前駆体を該基材に接触させて該基材と反応させ、 Ge を含む第1の被覆層を提供する工程、
 - b. パージガスを導入して全ての未反応の該 Ge 前駆体を除去する工程、
 - c. Ge を含む該第1の被覆層を Te 前駆体に接触させる工程であって、該 Te 前駆体の少なくとも一部をそれに含まれる Ge と反応させて Ge 及び Te を含む第2の被覆層を提供する工程、及び
 - d. パージガスを導入して全ての未反応の該 Te 前駆体を除去する工程、
- を含み、工程 (a) ~ (d) を繰り返して複数の被覆層を形成し、膜を提供する、プロセスが提供される。

40

【0010】

さらなる実施態様において、基材の少なくとも一部にゲルマニウム含有膜を堆積させるプロセスであって、以下の工程、すなわち、該基材を反応器内に提供する工程、 HGeCl_3 を含む Ge 前駆体を、該基材と反応するのに十分な堆積条件の下で該反応器内に導入してゲルマニウム含有膜を提供する工程を含む、プロセスが提供される。この又は他の実施態様において、導入工程は酸素源又は窒素源をさらに含む。この又はもう1つの実施態様において、ゲルマニウム含有膜はさらに酸素源を含み、ゲルマニウム酸化物 (GeO_x)

50

、 $x = 1, 2$) 膜を提供する。採用される典型的な酸素源としては、これに限られないが、酸素 (O_2)、酸素プラズマ、オゾン (O_3)、過酸化水素、空気、亜酸化窒素、水プラズマ、及び水が挙げられる。さらなる実施態様において、ゲルマニウム含有膜はさらに窒素源を含み、ゲルマニウム窒化物 (GeN 又は Ge_3N_4) 膜を提供する。典型的な窒素源としては、これに限られないが、アンモニア、アンモニアプラズマ、窒素/水素プラズマ、及び窒素プラズマが挙げられる。この又はさらなる実施態様において、ゲルマニウム含有膜は、水素プラズマを導入することにより純粋なゲルマニウム膜を含む。この又はさらなる実施態様において、ゲルマニウム膜は窒素プラズマ、アンモニアプラズマ又は窒素/水素プラズマを使用する窒化物形成をさらに含み、ゲルマニウム窒化物膜に変換される。

【0011】

10

上記の幾つかの実施態様のいずれにおいても、ここで記載する方法の工程は種々の順番で実施することができ、連続して又は同時 (例えば他の工程の少なくとも一部の間) に実施することができ、これらの任意の組み合わせであってもよいことが理解される。幾つかの特定の実施態様において、ここで記載する工程を連続して実施して沈殿物の形成を回避する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】例1における、 SiO_2 及び TiN 基材上に堆積された $GeTe$ 膜についての、 Ge パルス時間 (秒) に対する $GeTe$ の XRF を提供する図である。

【図2】例2における、 SiO_2 及び TiN 基材上に堆積された $GeTe$ 膜についての、 Ge パルス時間 (秒) に対する $GeTe$ の XRF を提供する図である。

20

【図3】例3における、 SiO_2 及び TiN 基材上に堆積された $GeTe$ 膜についての、 Ge パルス時間 (秒) に対する $GeTe$ の XRF を提供する図である。

【図4】例4における、 SiO_2 及び TiN 基材上に堆積された $GeTe$ 膜についての、 Ge パルス時間 (秒) に対する $GeTe$ の XRF を提供する図である。

【図5】例5における、 SiO_2 及び TiN 基材上に堆積された $GeTe$ 膜についての、 Ge パルス時間 (秒) に対する $GeTe$ の XRF を提供する図である。

【図6a】例6における、1 $GeTe$ シーケンス及び1 $SbTe$ シーケンスから成る ALD サイクル 50 回を使用した酸化ケイ素基材上の $GeSbTe$ の XRF を提供する図である。

30

【図6b】例6における、1 $GeTe$ シーケンス及び1 $SbTe$ シーケンスから成る ALD サイクルを 50 回使用した窒化チタン基材上の $GeSbTe$ の XRF を提供する図である。

【図7a】例7における、酸化ケイ素基材上に堆積された $GeSbTe$ 膜についてのサイクル数に対する $GeSbTe$ の XRF を提供する図である。

【図7b】例7における、窒化チタン基材上に堆積された $GeSbTe$ 膜についてのサイクル数に対する $GeSbTe$ の XRF を提供する図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

高密度電子デバイス、例えば相変化メモリー (PCRAM) 又は光起電材料を組み立てるため、膜、例えば金属カルコゲニド膜を基材の表面上の低次元構造上に均一に堆積させる原子層堆積 (ALD) が好ましい技術である。幾つかの特定の実施態様においては、膜は金属カルコゲニド膜を含む。ここで使用される「金属カルコゲニド」という語は、1種又は複数種の 16 族のイオン (カルコゲニド) 及び少なくとも 1 種の陽性元素を含有する膜を意味するものである。カルコゲニド材料の例としては、これに限られないが、硫化物、セレン化物、及びテルル化物が挙げられる。従来の ALD 技術は、通常は真空下かつ高温下で作動する ALD 反応器を必要とする。気相で反応器のチャンバーに供給するため、前駆体が揮発性かつ熱的に安定な化合物であることもまた求められる。ALD は、薄膜の高度に制御された堆積のために使用される化学気相成長の 1 種である。それは自己制御式 (例えば、各反応サイクルにおいて堆積した膜の材料の量は一定である) かつ順次的 (例

40

50

えば、前駆体の蒸気が基材上に交互に１種ずつ、不活性ガスによるパージ時間により隔てられて運ばれる。)なプロセスである。ALDは、膜の厚さ及び組成の制御が原子レベルで可能な非常に薄くコンフォーマルな膜を製造するための最も大きな可能性を有する堆積法であると考えられる。ALDを使用することで、膜の厚さは反応サイクルの数にのみ依存し、それにより厚さの制御が正確かつ容易となる。

【0014】

ここで記載するものは、多成分膜、例えば限定されないがGeTe及びGeTeSb膜であるゲルマニウム含有膜を堆積させるための方法及び前駆体である。ここで記載する方法のための幾つかの堆積物の温度としては、次の終点、すなわち、500、400、300、200、195、190、185、180、175、170、165、160、155、150、145、140、135、130、125、120、115、110、105、100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、35、30、25、及び/又は20のうちの任意の１つ又は複数を有する範囲である。特定の温度範囲の例としては、これに限られないが、約20～約200又は約50～約100が挙げられる。

【0015】

幾つかの特定の実施態様において、ゲルマニウム含有膜はさらにテルルを含み、テルル前駆体を使用して堆積される。典型的なテルル前駆体は、以下の一般構造、すなわち、 $(R^1R^2R^3Si)_2Te$ $(R^1R^2R^3Si)TeR^4$ $(R^1R^2R^3Si)TeN(R^4R^5)$ を有するジシリルテルル、シリルアルキルテルル、シリルアミノテルルから選択することができ、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は独立して水素、1～10個の炭素原子を有する鎖状、分岐若しくは環式の形態の、二重結合を有しないか若しくは有するアルキル基、又は $C_3\sim C_{10}$ アリール基である。

【0016】

ALD法において、テルル前駆体、アルコール、ゲルマニウム及びアンチモン前駆体、例えば $(Me_2N)_4Ge$ 及び $(Me_2N)_3Sb$ を、任意の順番で周期的に、蒸気吸入又は直接液体注入(DLI)により堆積チャンパーに導入する。堆積温度は好ましくは25～500である。

【0017】

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させるための方法の１つの実施態様は、以下の工程、すなわち、

- a) 該基材を $HGeCl_3$ を含むGe前駆体に接触させて該基材と反応させ、Geを含む第１の被覆層を提供する工程、
- b) パージガスを導入して全ての未反応の該Ge前駆体を除去する工程、
- c) Geを含む該第１の被覆層をTe前駆体に接触させる工程であって、該Te前駆体の少なくとも一部がそれに含まれるGeと反応してGe及びTeを含む第２の被覆層を提供する工程、
- d) パージガスを導入して全ての未反応の該Te前駆体を除去する工程、
- e) Ge及びTeを含む該第２の被覆層をSb前駆体に接触させる工程であって、該Sb前駆体の少なくとも一部がそれに含まれるGe及びTeと反応してGe、Te及びSbを含む第３の被覆層を提供する工程、及び
- f) パージガスを導入して全ての未反応の該Sb前駆体を除去する工程、を含む。

【0018】

幾つかの特定の実施態様において、工程(a)～(f)を所望の被覆層の厚さに達するまで複数回繰り返して多成分膜を提供する。この又は他の実施態様において、工程は以下の順、すなわち、

e f a b c d

で行うことができる。

【 0 0 1 9 】

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させるための方法のもう 1 つの実施態様は、以下の工程、すなわち、

- a) HGeCl_3 を導入して該基材と反応させ、該基材の表面を Ge-Cl フラグメントで被覆する工程、
- b) 不活性ガスでパージする工程、
- c) Te 前駆体を導入して Te 層を提供する工程、及び、
- d) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程を含む。

【 0 0 2 0 】

10

ALD サイクルは、所望の膜厚が得られるまで一定回数繰り返される。上記の実施態様において、次の ALD サイクルは工程 a) ~ d) から始まり、工程は所望の厚さの膜が得られるまで反復継続される。

【 0 0 2 1 】

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させるための方法のさらなるもう 1 つの実施態様は、以下の工程、すなわち、

- a) Sb 前駆体を導入して、該基材の表面上にアミノアンチモンを含む Sb 層を形成する工程、
- b) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程、
- c) Te 前駆体を導入してアミノアンチモン層と反応させ、シリル基を含む Te 層とともに Sb-Te を形成する工程、
- d) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程、
- e) HGeCl_3 を含む Ge 前駆体を導入してテルル層の残りのシリル基と反応させ、 Ge-Cl 基を含む Ge 層とともに Te-Ge 結合を形成する工程、
- f) 不活性ガスでパージする工程、
- g) Te 前駆体を導入してアミノアンチモン層と反応させ、シリル基を含む Te 層とともに Sb-Te を形成する工程、及び、
- h) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程を含む。

20

【 0 0 2 2 】

30

ALD サイクルは、所望の膜厚が得られるまで一定回数繰り返される。上記の実施態様において、次の ALD サイクルは工程 a ~ 工程 h から始まり、次いで所望の厚さの膜が得られるまで反復継続される。この又は他の実施態様において、この工程は次の順番、すなわち、

e f g h a b c d
で行うことができる。

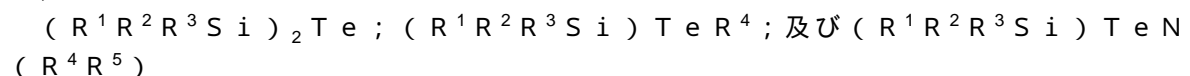
【 0 0 2 3 】

幾つかの特定の実施態様において、工程 a ~ h の順番を入れ替えて所望の GST 膜、例えば Sb に対する Ge の比又は Te に対する Ge の比を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

40

ここで記載するプロセスに使用される典型的なシリルテルル化合物は、次の式、すなわち、

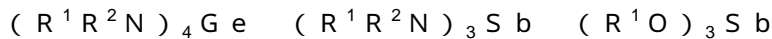


を有し、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ個別に水素原子、1 ~ 10 個の炭素原子を有する鎖状、分岐若しくは環式の形態のアルキル基、又は 4 ~ 10 個の炭素原子を有する芳香族基である。

【 0 0 2 5 】

ここで記載するプロセスにおける典型的なアミノゲルマン、アミノアンチモン及びアンチモンアルコキシドは、次の式、すなわち、

50



を有し、式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ個別に1～10個の炭素原子を有する鎖状、分岐若しくは環式の形態のアルキル基である。

【0026】

上記の式において及び本明細書全体を通じて、「アリール」という語は、4～10個の炭素原子、4～10個、5～10個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する芳香環基又は芳香族複素環基を意味する。典型的なアリール基としては、これに限られないが、ピロリル基、フェニル基、ベンジル基、クロロベンジル基、トリル基及びオキシリル基が挙げられる。

【0027】

1つの実施態様において、多成分膜はALD法を使用して堆積される。ここで記載する方法を使用して堆積装置内で薄膜を提供することができる。堆積装置は次の部品から成る。

- ・基材が配置され、前駆体蒸気が反応して膜を形成する反応器。この反応器の壁面及び基材ホルダーは同一又は異なる温度で加熱することができる。

- ・1つ又は複数の液体前駆体容器又は固体前駆体容器。この容器は、必要に応じて加熱することができる。

- ・前駆体容器からの反応器への蒸気の流れを開放又は遮断することができる1つ又は複数の弁。マスフローコントローラ(MFC)ユニットを使用して、いつ又はどれだけ弁3及び4を開閉するかを制御する。

- ・反応器から空気又は前駆体蒸気を排気する真空ポンプ。弁が排気ラインを開放/遮断する。

- ・反応器内の圧力レベルを測定する真空計、及び

- ・弁により開放又は遮断する不活性又はパージガス(Ar 又は N_2)。

【0028】

通常のALD法において、吸気口を通じて反応器を不活性ガス(例えば Ar 又は N_2)で充填し、次いで真空ポンプ8を使用して20mTorr未満の真空レベルまで排気する。次いで、反応器を再び不活性ガスで充填し、反応器の壁面及び基材ホルダーを堆積が開始することとなる25～500の温度まで加熱する。 Ge 前駆体を、特定の温度範囲まで加熱された前駆体容器から供給する。この温度を堆積の間一定に維持する。前駆体を、25～500まで加熱された前駆体容器から供給する。この温度も、堆積の間一定に維持する。サイクルの回数は、あらかじめ定められた膜厚に応じてあらかじめ調整する。 Ge 及び Sb のためのプロセスをそれぞれ繰り返すことにより、GST膜が形成される。 Ge 及び Sb の成長のためのプロセスは、 Te のためのそれと類似している。

【0029】

アルコキシゲルマン、アルコキシアンチモン及びシリルテルルからGST膜を製造する既存のALD法は、組成 $(GeTe_2)_x(Sb_2Te_3)_y$ を有し、ゲルマニウムが4価である典型的な式 $Ge_2Sb_2Te_7$ を有するGST膜を生み出す。工業的に好ましいGST材料は、ゲルマニウムが2価である組成群 $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)_y$ における $Ge_2Sb_2Te_5$ である。膜中のゲルマニウム含有量を増加させて $Ge_2Sb_2Te_5$ を得るため、2価のゲルマニウム前駆体を使用しなければならない。ほとんどの2価ゲルマニウム化合物は、堆積プロセス、例えばALDにおいて不安定であるか、揮発性がより低い。ここで記載する方法は、理論に縛られるものではないが、中間体として使用して膜の表面上に2価ゲルマニウムを堆積させる2価ゲルマニウムのその場での生成を提供する。幾つかの特定の実施態様において、トリクロロゲルマン前駆体を使用してゲルマニウム含有膜、例えば限定されないが二成分膜 $GeTe$ 及び三成分膜、例えば $Ge_2Sb_2Te_5$ を堆積させる。ここで記載するものは、ゲルマニウム含有薄膜、例えばPRAM用途のためのGST膜のALD及びCVD堆積のための前駆体としてトリクロロゲルマンを使用する多成分膜の堆積方法である。トリクロロゲルマンは、堆積チャンバー中にジクロロゲルミレンを生成する。ジクロロゲルミレンはジシリルテルルと反応して $GeTe$ を形成し、それがさら

10

20

30

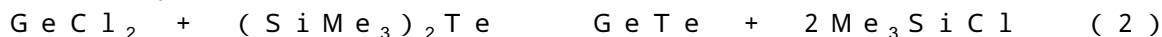
40

50

に Sb_2Te_3 と結合して、相変化メモリーを割り当てるための相変化材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ を形成する。

【0030】

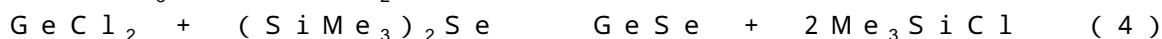
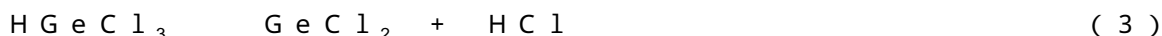
ここで記載する方法の1つの実施態様において、1:1の組成を有する GeTe 膜のALD堆積法による堆積のため、ゲルマニウム前駆体 HGeCl_3 を使用した。 Te 前駆体としてテルル前駆体、例えば $(\text{SiMe}_3)_2\text{Te}$ を使用することで、次の式(1)及び(2)のように GeTe を形成することができる。



式(2)の副生成物、 Me_3SiCl は揮発性であり、純粋な GeTe 膜を堆積させることができる。

【0031】

ここで記載する方法のもう1つの実施態様において、1:1の組成を有する GeSe 膜のALD堆積法による堆積のため、ゲルマニウム前駆体 HGeCl_3 を使用した。 Se 前駆体としてシリルセレン前駆体、例えば $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ を使用することで、次の式(3)及び(4)のように GeSe を形成することができる。



式(4)の副生成物、 Me_3SiCl は揮発性であり、純粋な SeTe 膜を堆積させることができる。

【0032】

テルル前駆体又は Te 前駆体の例は、ジシリルテルル、シリルアルキルテルル、又は以下の一般構造、すなわち、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})_2\text{Te}$ 及び $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})\text{R}^4\text{Te}$ を有する化合物を含むことができる。セレン前駆体又は Se 前駆体の例は、ジシリルセレン、シリルアルキルセレン、又は以下の一般構造、すなわち、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})_2\text{Se}$ 又は $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si})\text{R}^4\text{Se}$ を有する化合物を含むことができる。上記の式において、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、水素；鎖状、分岐若しくは不飽和の C_{1-10} アルキル基；及び C_{4-10} 環式アルキル基、又は C_{4-12} 芳香基である。ここで使用される「アルキル」という語は、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基；及び C_{4-10} 環式アルキル基から成る群より選択され、好ましくは1~6個の炭素原子、さらに好ましくは1~3個の炭素原子、あるいは3~5個の炭素原子、さらにあるいは4~6個の炭素原子、又は上記の範囲を変形した範囲の炭素原子から成る群より選択される。典型的なアルキル基としては、これに限られないが、メチル基 (Me)、エチル基 (Et)、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 tert -ブチル基、 tert -アミル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基が挙げられる。「アルキル」という語は、他の基、例えばハロアルキル基、アルキルアール基又はアールアルキル基に含まれるアルキル部分にも適用される。幾つかの特定の実施態様において、ここで議論した基のうちの幾つかは、1種又は複数種の他の元素、例えばハロゲン原子又は他のヘテロ原子、例えば O 、 N 、 Si 若しくは S で置換されていてもよい。

【0033】

シリルテルル前駆体の例としては、これに限られないが、ビス(トリメチルシリル)テルル、ビス(ジメチルシリル)テルル、ビス(トリエチルシリル)テルル、ビス(ジエチルシリル)テルル、ビス(フェニルジメチルシリル)テルル、ビス(t -ブチルジメチルシリル)テルル、ジメチルシリルメチルテルル、ジメチルシリルフェニルテルル、ジメチルシリル- n -ブチルテルル、ジメチルシリル- t -ブチルテルル、トリメチルシリルメチルテルル、トリメチルシリルフェニルテルル、トリメチルシリル- n -ブチルテルル、及びトリメチルシリル- t -ブチルテルルが挙げられる。

【0034】

シリルセレン前駆体の例としては、これに限られないが、ビス(トリメチルシリル)セ

10

20

30

40

50

レン、ビス(ジメチルシリル)セレン、ビス(トリエチルシリル)セレン、ビス(ジエチルシリル)セレン、ビス(フェニルジメチルシリル)セレン、ビス(t-ブチルジメチルシリル)セレン、ジメチルシリルメチルセレンが挙げられる。

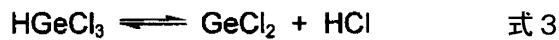
【0035】

ここで開示する方法に従い製造することができる堆積膜は、ゲルマニウムテルル(GT)、アンチモンゲルマニウム(SG)、ゲルマニウムアンチモンテルル(GST)、酸化ゲルマニウム、及び窒化ゲルマニウムから成る群より選択される。

【0036】

1つの特定の実施態様において、GST膜はトリクロロゲルマンを使用して堆積させる。トリクロロゲルマンは固有の性質を有する。それは、室温において二塩化ゲルマニウム及びHClと平衡状態にある(式(3)を参照されたい)。

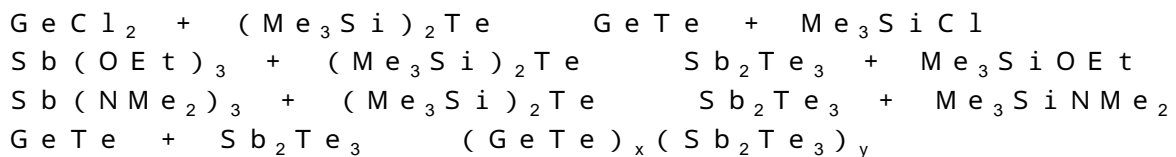
【数1】



二塩化ゲルマニウム及びHClは緩く結合した錯体を形成する。この錯体は分解することなく(沸点75℃)大気圧下で蒸留することができる。他方、この錯体は低温における高真空により分解することができ、固体の純粋な二塩化ゲルマニウムを生み出すことができる。

【0037】

ここで記載するものは、GST膜のためのゲルマニウム前駆体としてトリクロロゲルマンを使用するための方法である。トリクロロゲルマンは、ALD反応器のチャンバーに気相で供給される。分子は低圧により二塩化ゲルマニウム及びHClに分解して二塩化ゲルマニウムを基材の表面上に定着させ、その結果ALDサイクルにおいてジシリルテルルと反応してGT膜、例えばGeTe膜、又はジシリルテルル及びアンチモン(Sb)前駆体としてのアンチモンアルコキシド、例えばアンチモンエトキシド若しくはアミノアンチモン、例えばトリス(ジメチルアミノ)アンチモンとともにGST膜を形成する。



【0038】

二塩化ゲルマニウムは、トリシリルアンチモンとも反応してGe₃Sb₂膜を形成する。



【0039】

アミノアンチモンの例としては、これに限られないが、トリス(ジメチルアミノ)アンチモン、トリス(ジエチルアミノ)アンチモン、トリス(ジ-イソ-プロピルアミノ)アンチモン、トリス(ジ-n-プロピルアミノ)アンチモン、トリス(ジ-sec-ブチルアミノ)アンチモン、及びトリス(ジ-tert-ブチルアミノ)アンチモンが挙げられる。

【0040】

アンチモンアルコキシドの例としては、これに限られないが、アンチモンエトキシド((EtO)₃Sb)、アンチモンメトキシド((MeO)₃Sb)、アンチモンイソ-プロポキシド((ⁱPrO)₃Sb)、アンチモン-n-プロポキシド((ⁿPrO)₃Sb)、アンチモンsec-ブトキシド((^sBuO)₃Sb)、アンチモンtert-ブトキシド((^tBuO)₃Sb)が挙げられる。

【0041】

トリシリルアンチモン前駆体の例としては、これに限られないが、トリス(トリメチルシリル)アンチモン、トリス(ジメチルシリル)アンチモン、トリス(トリエチルシリル

10

20

30

40

50

) アンチモン、トリス(ジエチルシリル)アンチモン、トリス(フェニルジメチルシリル)アンチモン、トリス(t-ブチルジメチルシリル)アンチモンが挙げられる。

【0042】

上記の例は、単に事例に過ぎず、決してこの開示を限定するものではない。方法及び前駆体組成物をここで詳細に、かつ具体例及びその実施態様を参照して記載しているが、その主旨と範囲から逸脱することなく、そこに種々の変更及び修正をすることができるのが当業者にとって明らかである。

【実施例】

【0043】

[例1: GeTe膜の堆積]

堆積は、Quoros reactor製のALD反応器において実施し、当該ALD反応器は、ロードロックを有するシャワーヘッドタイプのPEALDチャンバーを備え、それは1つの4インチウェハーを扱うことができる。サンプル及び膜の相転移特性は、エネルギー分散X線分析により特徴づけた。

【0044】

次の方法によりGeTe膜を得た。HGeCl₃のキャニスタ温度は約1 であり、(Me₃Si)₂Teのキャニスタ温度は40 であった。通常のウェハー温度は70 であり、通常のArガスの流量は500 sccmであり、反応器の圧力は3 Torrに制御する。ウェハーを反応器内の加熱したサセプタ上に装填し、数分間Arガスを反応器内に流し込んだ後に、次の方法において膜を堆積させた。

a) Ge前駆体パルス工程; ベーパードロー法を使用して、HGeCl₃蒸気を反応器内に通常は0.1秒間導入する。ここで使用するベーパードロー法は、キャリアガスのいかなる支援もなしに前駆体の蒸気がキャニスタから入ることを意味し、それゆえ単にキャニスタの出口弁がパルス工程で開くのみである。

b) Ar(Ge)パージ工程; Arガスを数秒間反応器内に流し込んで全ての未反応のGe種及び反応副生成物を除去する。

c) Te前駆体パルス工程; (Me₃Si)₂Te蒸気を、Teキャニスタを通して流れるArキャリアガス(50 sccm)により数秒間反応器内に導入する。

d) Ar(Te)パージ工程; Arガスを数秒間反応器内に流し込んで全ての未反応のTe種及び反応副生成物を除去する。

工程a)~d)を100回繰り返して所望の膜厚を得た。

【0045】

上記の手順、基材として酸化ケイ素及び窒化チタンの両方、Ge前駆体としてトリクロロゲルマン、並びにTe前駆体としてビス(トリメチルシリル)テルルを使用して、GeTe膜を堆積し、各サイクルにおける次のシーケンス、すなわち、(1)数秒間のGeパルス; (2)30秒間のArパージ; (3)4秒間のTeパルス; 及び(4)40秒間のArパージで試験した。XRFは、1:1のGe/Te原子比を示した。図1は、SiO₂及びTiN基材上に堆積されたGeTe膜についての、Geパルス時間(秒)に対するGeTeのXRFを提供する。Ge前駆体パルス工程の代わりに最初にTe前駆体パルス工程を適用することができる場合、同一の結果を得ることができる。

【0046】

[例2 ALD飽和曲線: GeTe堆積速度に対するTe前駆体パルス時間]

例1に記載した手順と類似の手順、基材として酸化ケイ素及び窒化チタン、Ge前駆体としてトリクロロゲルマン、並びにTe前駆体としてビス(トリメチルシリル)テルルを使用して、ALDによりGeTe膜を堆積させた。各サイクルにおける次のシーケンス、すなわち、(1)0.1秒間のGeパルス; (2)20秒間のArパージ; (3)数秒間のTeパルス; 及び(4)20秒間のArパージによる100回のALDサイクルを試験した。XRFは、1:1のGe/Te原子比を示した。図2は、SiO₂及びTiN基材上に堆積されたGeTe膜についての、Teパルス時間(秒)に対するGeTeのXRFを提供する。

【 0 0 4 7 】

[例 3 A L D 飽和曲線 : G e S b 堆積速度に対する G e 前駆体パルス時間]

例 1 に記載した手順と類似の手順、基材として酸化ケイ素及び窒化チタン、G e 前駆体としてトリクロロゲルマン、並びに T e 前駆体ではなく S b 前駆体としてビス(トリメチルシリル)アンチモンを使用して、A L D により G S 膜を堆積させた。各サイクルにおける次のシーケンス、すなわち、(1) 数秒間の G e 前駆体パルス ; (2) 3 0 秒間の A r パージ ; (3) 3 秒間の S b 前駆体パルス ; 及び (4) 3 0 秒間の A r パージによる 1 0 0 回の A L D サイクルを試験した。X R F は、1 : 1 の G e / S b 原子比を示した。図 3 は、S i O₂ 及び T i N 基材上に堆積された G e S b 膜についての、S b 前駆体パルス時間 (秒) に対する G e S b の X R F を提供する。

10

【 0 0 4 8 】

[例 4 A L D 飽和曲線 : G e S b 堆積速度に対する S b 前駆体パルス時間]

例 1 に記載した手順と類似の手順、基材として酸化ケイ素及び窒化チタンの両方、G e 前駆体としてトリクロロゲルマン、並びに T e 前駆体ではなく S b 前駆体としてビス(トリメチルシリル)アンチモンを使用して、A L D により G e S b 膜を堆積させた。各サイクルにおける次のシーケンス、すなわち、(1) 0 . 1 秒間の G e 前駆体パルス ; (2) 2 0 秒間の A r パージ ; (3) 数秒間の S b 前駆体パルス ; 及び (4) 2 0 秒間の A r パージによる 1 0 0 回の A L D サイクルを試験した。X R F は、1 : 1 の G e / S b 原子比を示した。図 4 は、S i O₂ 及び T i N 基材上に堆積された G e S b 膜についての、S b パルス時間 (秒) に対する G e S b の X R F を提供する。

20

【 0 0 4 9 】

[例 5 基材温度に対する G e T e 堆積速度]

上記の手順、基材として酸化ケイ素及び窒化チタン、G e 前駆体としてトリクロロゲルマン、並びに T e 前駆体としてビス(トリメチルシリル)テルルを使用する。各サイクルにおける次の手順、すなわち、(1) 0 . 1 秒間の G e 前駆体パルス ; (2) 3 0 秒間の A r パージ ; (3) 4 秒間の T e 前駆体パルス ; 及び (4) 4 0 秒間の A r パージによる 1 0 0 回の A L D サイクルを試験した。得られたデータは、5 0 ~ 1 1 0 の温度範囲において温度が増加するにつれて G e T e 堆積速度が減少することを示す。図 5 は、S i O₂ 及び T i N 基材上に堆積された G e T e 膜についての、基材温度 () に対する G e T e の X R F を提供する。

30

【 0 0 5 0 】

上の例は、上記の A L D 堆積条件の下で、G e T e 膜は 1 : 1 の組成を表したことを示す。これらの前駆体により飽和状態である場合、7 0 における G e T e 堆積速度は 1 . 1 6 / サイクルであった。基材温度が増加するにつれ、堆積速度が徐々に低減した。X P S の結果は、G e T e 膜中の非常に低い不純物 C 1 及び C を示した。

【 0 0 5 1 】

[例 6 G e S b T e 三成分膜の堆積]

G e - S b - T e 三成分膜を、6 インチウェハースケール (C N - 1 、 A t o m i c - p r e m i u m) を有するシャワーヘッドタイプの A L D 反応器中で 5 0 ~ 1 2 0 の範囲の温度で、G e 前駆体として H G e C l₃、S b 前駆体として S b (O E t)₃、T e 前駆体として T e (S i M e₃)₂ を使用して堆積させた。H G e C l₃ のキャニスタ温度は約 1 であり、S b (O E t)₃ のキャニスタ温度は 4 0 であり、T e (S i M e₃)₂ のキャニスタ温度は 4 0 であった。膜の組成は X R F により測定した。

40

【 0 0 5 2 】

アンチモン前駆体を最初に導入する点を除いて例 1 に記載した手順と類似の手順、基材として酸化ケイ素及び窒化チタン、T e 前駆体としてビス(トリメチルシリル)テルル、並びに G e 前駆体ではなく S b 前駆体としてアンチモンエトキシドを使用して、A L D により S b T e 膜を堆積させた。S b T e 堆積手順及び G e T e 堆積手順 (例 1 から) を組み合わせることで、S b / T e 又は G e / T e 前駆体を使用した手順 (それぞれ G e T e シーケンス及び S b T e シーケンスと呼ぶ) において a) ~ d) 工程を繰り返すことによ

50

りGeSbTe膜を堆積させることができる。図6a及び6bは、1GeTeシーケンス及び1SbTeシーケンスから成るALDサイクルを50回使用した、それぞれ酸化ケイ素基材上及び窒化チタン基材上のGeSbTeのXRFを提供する。SiO₂基材上の全層密度は4.31 μg cm⁻²で、TiO₂基材上では4.84 μg cm⁻²であった。1つのALDサイクルにおけるそれぞれのシーケンスの回数を修正して膜の組成を変更することができる。

【0053】

[例7 サイクルに対するGeSbTe三成分膜の成長]

例6に記載した手順と類似の手順、基材として酸化ケイ素及び窒化チタン、Ge前駆体としてトリクロロゲルマン、Sb前駆体としてアンチモンエトキシド、並びにTe前駆体としてビス(トリメチルシリル)テルルを使用して、GeSbTe三成分膜を堆積させた。各サイクルにおいて、次のシーケンス、すなわち、(a)3秒間のSb前駆体パルス；(b)15秒間のArパージ；(c)1秒間のTe前駆体パルス；(d)15秒間のArパージ；(e)5秒間のGe前駆体パルス；(f)15秒間のArパージ；(g)1秒間のTe前駆体パルス；及び(h)15秒間のArパージによる数回のALDサイクルを試験した。図7a及び7bは、それぞれ酸化ケイ素基材及び窒化チタン基材上に堆積されたGeSbTe膜についてのサイクル数に対するGeSbTeのXRFを提供する。この手順により、15:35:50のGe:Sb:Teの膜が堆積された。

本発明の実施態様の一部を以下の項目 1 - 20 に記載する。

1

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させるための方法であって、以下の工程、すなわち、

a) 該基材をHGeCl₃を含むGe前駆体に接触させて該基材と反応させ、Geを含む第1の被覆層を提供する工程、

b) パージガスを導入して全ての未反応の該Ge前駆体を除去する工程、

c) Geを含む該第1の被覆層をTe前駆体を含むTe前駆体に接触させる工程であって、該Te前駆体の少なくとも一部をそれに含まれるGeと反応させてGe及びTeを含む第2の被覆層を提供する工程、

d) パージガスを導入して全ての未反応の該Te前駆体を除去する工程、

e) Ge及びTeを含む該第2の被覆層をSb前駆体に接触させる工程であって、該Sb前駆体の少なくとも一部をそれに含まれるGe及びTeの少なくとも一部と反応させてGe、Te及びSbを含む第3の被覆層を提供する工程、及び

f) パージガスを導入して全ての未反応の該Sb前駆体を除去する工程

を含み、工程(a)~(f)を繰り返して複数の被覆層を形成し、膜を提供する、方法。

2

前記Te前駆体が、一般式(R¹R²R³Si)₂Teを有するジシリルテルル、一般式(R¹R²R³Si)TeR⁴を有するアルキルシリルテルル、及びこれらの混合物から成る群より選択されるシリルテルルを含み、式中、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立して水素、鎖状、分岐又は不飽和のC₁₋₁₀アルキル基、C₄₋₁₀環式アルキル基、及びC₄₋₁₂芳香基から成る群より選択される、項目1に記載の方法。

3

前記Te前駆体が、次の式、すなわち、(R₃Si)₂Teを有するジシリルテルルを含む、項目2に記載の方法。

4

前記Te前駆体がビス(トリメチルシリル)テルルを含む、項目3に記載の方法。

5

前記Sb前駆体が、一般構造(RO)₃Sbを有する化合物、一般構造(R¹R²R³Si)₂Sbを有する化合物、及び一般構造(R¹R²R³Si)R⁴Sbを有する化合物から成る群より選択された化合物を含み、式中、置換基R、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独

10

20

30

40

50

立して水素、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基、 C_{4-10} 環式アルキル基、及び C_{4-12} 芳香基である、項目 1 に記載の方法。

6

前記 S b 前駆体が次の式、すなわち、 MX_n を有する化合物を含み、式中、M は S b であり、X は OR (アルコキシ)、F (フッ素)、Cl (塩素)、Br (臭素)、 NR_2 (アミノ)、CN (シアノ)、OCN (シアネート)、SCN (チオシアネート)、ジケトネート、カルボキシル基及びこれらの 2 種以上から成る群より選択される求核基であり、n は金属の酸化状態に等しい、項目 1 に記載の方法。

7

前記 S b 前駆体がトリス (トリメチルシリル) アンチモンを含む、項目 5 に記載の方法。

10

8

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させる方法であって、以下の工程、すなわち、
a) $HGeCl_3$ を含む Ge 前駆体を該基材に接触させて該基材と反応させ、Ge を含む第 1 の被覆層を提供する工程、

b) パージガスを導入して全ての未反応の該 Ge 前駆体を除去する工程、
c) Ge を含む該第 1 の被覆層を Te 前駆体に接触させる工程であって、該 Te 前駆体の少なくとも一部をそれに含まれる Ge と反応させて Ge 及び Te を含む第 2 の被覆層を提供する工程、及び

d) パージガスを導入して全ての未反応の該 Te 前駆体を除去する工程
を含み、工程 a) ~ d) を繰り返して複数の被覆層を形成し、膜を提供する、方法。

20

9

項目 8 に記載の方法であって、

a) Ge 及び Te を含む前記第 2 の被覆層を S b 前駆体に接触させる工程であって、該 S b 前駆体の少なくとも一部をそれに含まれる該 Ge 及び Te の少なくとも一部と反応させて Ge、Te 及び S b を含む第 3 の被覆層を提供する、工程、及び

b) パージガスを導入して全ての未反応の該 S b 前駆体を除去する工程
をさらに含み、工程 a) ~ b) を繰り返して複数の被覆層を形成し、膜を提供する、方法。

30

10

基材の少なくとも一部にゲルマニウム含有膜を堆積させるための方法であって、以下の工程、すなわち、

該基材を反応器内に提供する工程、

$HGeCl_3$ を含む Ge 前駆体を、該基材と反応させて該膜を提供するのに十分な堆積条件の下で該反応器内に導入する工程

を含む、方法。

11

方法が、酸素源を反応器内に導入して前記 Ge 前駆体と反応させ、ゲルマニウム酸化物膜を提供する工程をさらに含む、項目 10 に記載の方法。

12

前記酸素源が、酸素 (O_2)、酸素プラズマ、オゾン (O_3)、過酸化水素、空気、亜酸化窒素、水プラズマ、及び水から成る群より選択された少なくとも 1 種を含む、項目 11 に記載の方法。

40

13

方法が、窒素源を反応器内に導入して前記 Ge 前駆体と反応させ、ゲルマニウム窒化物膜を提供する工程をさらに含む、項目 10 に記載の方法。

14

前記窒素源が、アンモニア、アンモニアプラズマ、窒素/水素プラズマ、及び窒素プラズマから成る群より選択された少なくとも 1 種を含む、項目 11 に記載の方法。

15

50

方法が、水素プラズマを反応器内に導入して前記 Ge 前駆体と反応させ、ゲルマニウム膜を提供する工程をさらに含む、項目 10 に記載の方法。

16

基材の少なくとも一部に多成分膜を堆積させる方法であって、以下の工程、すなわち、

a) Sb 前駆体を導入して、該基材の表面上にアミノアンチモンを含む Sb 層を形成する工程、

b) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程、

c) Te 前駆体を導入してアミノアンチモン層と反応させ、シリル基を含む Te 層とともに Sb - Te を形成する工程、

d) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程、

e) HGeCl₃ を含む Ge 前駆体を導入してテルル層の残りのシリル基と反応させ、Ge - Cl 基を含む Ge 層とともに Te - Ge 結合を形成する工程、

f) 不活性ガスでパージする工程、

g) Te 前駆体を導入して該アミノアンチモン層と反応させ、シリル基を含む Te 層とともに Sb - Te を形成する工程、及び、

h) 不活性ガスでパージして全ての反応副生成物を除去する工程

を含み、工程 a) ~ h) を繰り返して複数の被覆層を形成し、GST 膜を提供する、方法。

17

前記 Te 前駆体が、一般式 $(R^1R^2R^3Si)_2Te$ を有するジシリルテルル、一般式 $(R^1R^2R^3Si)TeR^4$ を有するアルキルシリルテルル、及びこれらの混合物から成る群より選択されるシリルテルルを含み、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基、 C_{4-10} 環式アルキル基、及び C_{4-12} 芳香基から成る群より選択される、項目 16 に記載の方法。

18

前記 Te 前駆体が、次の式、すなわち、 $(R_3Si)_2Te$ を有するジシリルテルルを含む、項目 17 に記載の方法。

19

前記 Te 前駆体がビス(トリメチルシリル)テルルを含む、項目 18 に記載の方法。

20

前記 Sb 前駆体が、一般構造 $(RO)_3Sb$ を有する化合物、一般構造 $(R^1R^2R^3Si)_3Sb$ を有する化合物、及び一般構造 $(R^1R^2R^3Si)_2R^4Sb$ を有する化合物から成る群より選択された化合物を含み、式中、置換基 R、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素、鎖状、分岐又は不飽和の C_{1-10} アルキル基、 C_{4-10} 環式アルキル基、及び C_{4-12} 芳香基である、項目 16 に記載の方法。

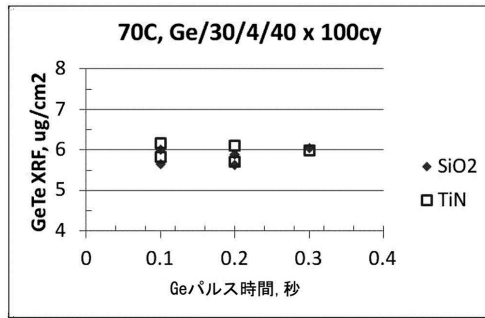
10

20

30

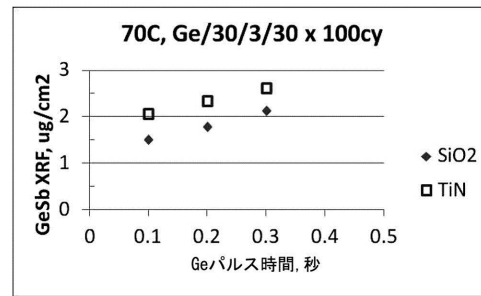
【図 1】

図1



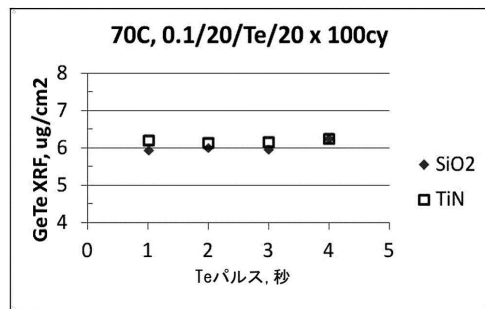
【図 3】

図3



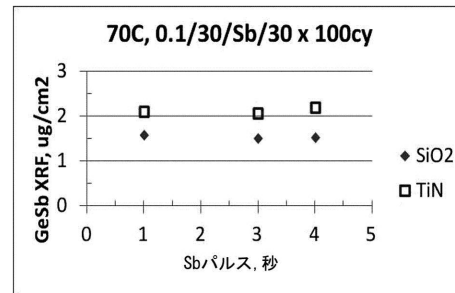
【図 2】

図2



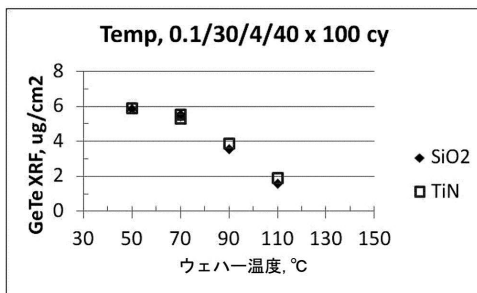
【図 4】

図4



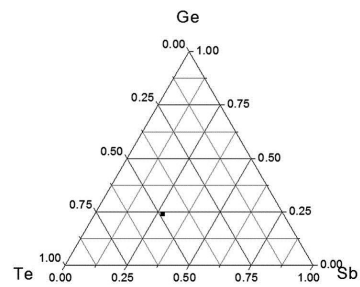
【図 5】

図5



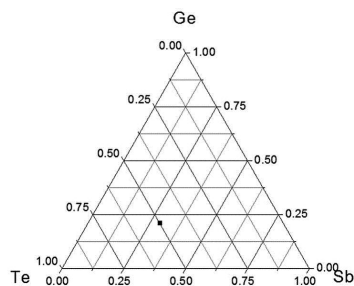
【図 6 b】

図6b



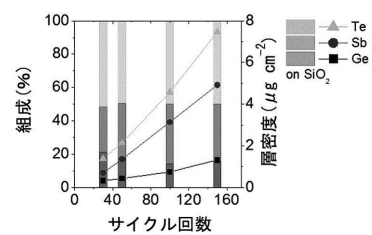
【図 6 a】

図6a



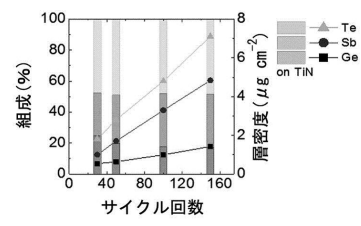
【図 7 a】

図7a



【図 7 b】

図7b



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 1 B 19/00 (2006.01) C 0 1 B 19/00 Z

- (74)代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100128495
 弁理士 出野 知
- (74)代理人 100173107
 弁理士 胡田 尚則
- (74)代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫
- (74)代理人 100193404
 弁理士 倉田 佳貴
- (72)発明者 マンチャオ シャオ
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 2 1 3 0 , サンディエゴ, カバロス ブレイス 5 5 3 4
- (72)発明者 イアン ブキャナン
 イギリス国, スターリング エフケー 7 9 エルピー, キャンパスパロン, チャペルクロフト 9
- (72)発明者 キム モ - スン
 大韓民国, キョンギ - ド 4 6 3 - 7 5 8 , スンナム, プンダン - ク, チュンジャ - ドン 1 9 3
 , チュンデム - マウル アpartment 8 0 5 - 1 4 0 4
- (72)発明者 セルゲイ ブラディミロビッチ イワノフ
 アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 8 0 7 8 , シュネックスビル, ホフマン ドライブ 5 2 1
 5
- (72)発明者 シンジャン レイ
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 9 2 0 8 1 , ビスタ, チェリーウッド 1 9 2 8
- (72)発明者 ファン チョル ソン
 大韓民国, ソウル, カンナムク, ドコク 2 ドン, レクセル アpartment, 4 1 0 - 4 0 2
- (72)発明者 クォン テホン
 大韓民国, ソウル, クァナク - ク, チョンニン - ドン, ブルジオ アpartment, 1 0 1 - 1 0
 0 1

審査官 安齋 美佐子

- (56)参考文献 特開昭 6 1 - 2 8 1 8 7 0 (J P , A)
 特開昭 6 1 - 2 8 3 1 1 1 (J P , A)
 特開昭 6 1 - 2 3 4 0 3 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 2 7 4 9 4 9 (J P , A)
 特表 2 0 0 6 - 5 2 3 3 8 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 8
 C 0 1 B 1 9 / 0 0
 C 0 1 B 1 9 / 0 4